

4

51

Int. Cl. 2:

C 09 B 57/00

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 26 38 528 A 1

11

Offenlegungsschrift 26 38 528

21

Aktenzeichen:

P 26 38 528.4-43

22

Anmeldetag:

26. 8. 76

43

Offenlegungstag:

3. 3. 77

30

Unionspriorität:

32 33 31

1. 9. 75 Japan 104938-75

1. 9. 75 Japan 104941-75

16. 4. 76 Japan 42327-76

54

Bezeichnung:

Chinolinderivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung derselben

71

Anmelder:

Teijin Ltd., Osaka (Japan)

74

Vertreter:

Henkel, G., Dr.phil.; Kern, R. M., Dipl.-Ing.; Feiler, L., Dr.rer.nat.;
Hänzel, W., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

72

Erfinder:

Shimada, Keizo; Harada, Toshiaki; Koga, Masahiro; Nagahama, Shizuo;
Hino, Tokio (Japan)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

DT 26 38 528 A 1

PATENTANWÄLTE
HENKEL, KERN, FEILER & HÄNZEL

TELEX: 05 29 802 HNKL D
TELEFON: (089) 663197, 663091 - 92
TELEGRAMME: ELLIPSOID MÜNCHEN

EDUARD-SCHMID-STRASSE 2
D-8000 MÜNCHEN 90

HYPO-BANK MÜNCHEN Nr. 318085113
BLZ 700 200 44
DRESDNER BANK MÜNCHEN 3914975
BLZ 700 800 00
POSTSCHECK: MÜNCHEN 1621 47 - 869

Teijin Limited
Osaka, Japan

2638528

UNSER ZEICHEN: Dr.F/rm
BETRIFFT:

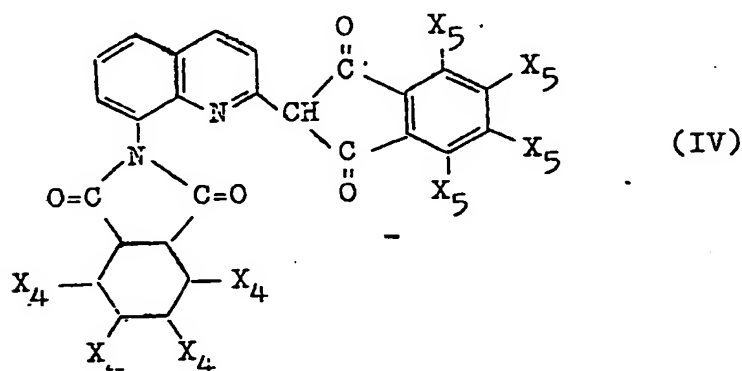
MÜNCHEN, DEN

26. Aug. 1976

Chinolinderivate, Verfahren zu ihrer Herstellung und
Verwendung derselben

Die Erfindung betrifft neue Chinolinderivate, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Farbstoffe.

Es sind bereits zahlreiche Chinolinderivate, insbesondere Chinophthalonverbindungen, bekannt. So ist es beispielsweise aus der US-PS 3 622 583 bekannt, Verbindungen der allgemeinen Formel:

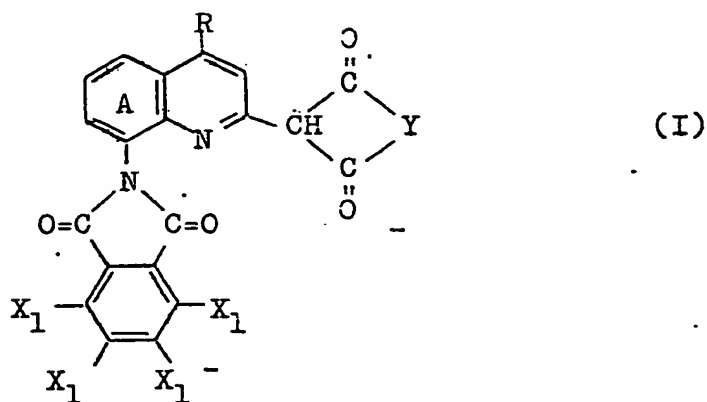


worin X_4 und X_5 unabhängig voneinander Chlor- oder Bromatome darstellen, als gelbe Farbstoffe zu verwenden. Die aus der genannten US-PS bekannten Chinolinderivate besitzen jedoch keine ausreichende thermische Stabilität und kranken daran, daß sie sich bei Verwendung im Rahmen von mit Polymerisaten, insbesondere Kunstharzen hoher Verformungstemperatur, z.B. Polyolefinen oder Polycarbonaten, durchgeführten Schmelzformgebungsverfahren verfärben.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, neue, insbesondere als gelbe Pigmente verwendbare Chinolinderivate verbesserter thermischer Stabilität und Witterungsbeständigkeit sowie ein Verfahren zur Herstellung dieser Chinolinderivate zu schaffen.

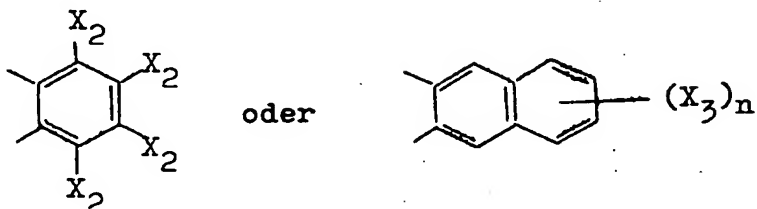
Der Erfindung lag die Erkenntnis zugrunde, daß sich die thermische Stabilität der Verbindungen der Formel IV deutlich verbessern läßt, wenn man in 4-Stellung des Chinongerüsts einen kurzkettigen Alkylrest oder einen Phenylrest, insbesondere einen Methylrest, einführt.

Gegenstand der Erfindung sind somit Verbindungen der allgemeinen Formel:



worin bedeuten:

- R einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest;
 X_1 ein Chlor- oder Bromatom und
Y einen Rest der Formeln:



in welchen X_2 und X_3 jeweils ein Chlor- oder Bromatom bedeuten und n einer ganzen Zahl von 2 bis 4 entspricht,

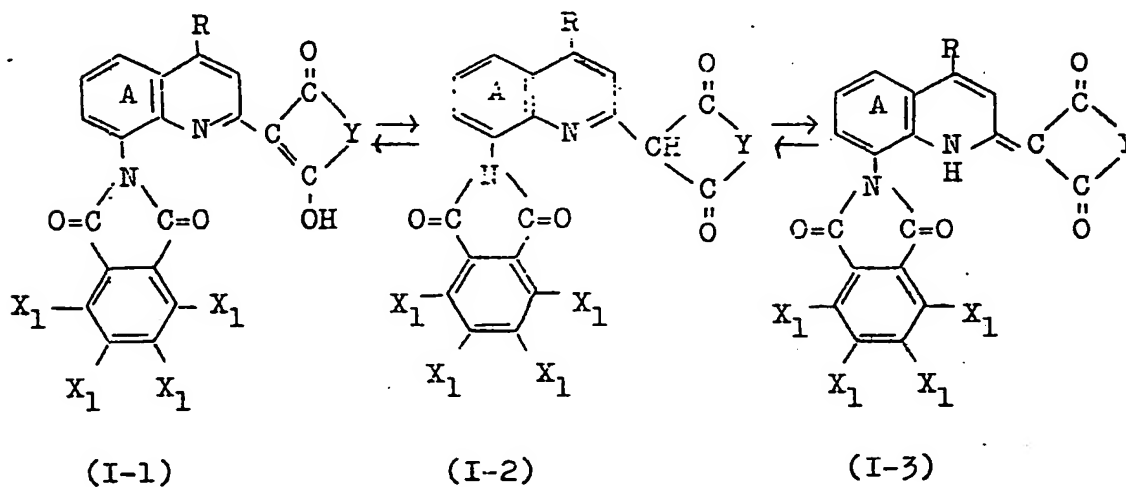
und worin der Ring A durch einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder ein Halogenatom substituiert sein kann.

Unter dem Ausdruck "Alkylrest" sind hier und im folgenden sowohl gerad- als auch verzweigt-kettige Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. Methyl-, Äthyl-, n- oder Isopropyl- und n-, Iso-, sec.- oder tert.-Butylreste, zu verstehen. Ein bevorzugter Substituent R ist der Methylrest.

Unter dem Ausdruck "Halogenatom" sind hier und im folgenden Chlor-, Brom-, Jod- und Fluoratome, vorzugsweise Chlor- und Bromatome, zu verstehen.

Wenn in der Formel I der Ring A substituiert ist, kann er einen oder zwei Substituenten, zweckmäßigerweise einen Substituenten, tragen. Die Substituenten können in 5-, 6- und 7-Stellung des Chinolinrings hängen.

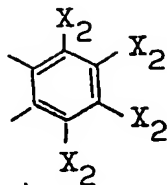
Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I können entsprechend folgendem Schema tautomere Formen bilden:



Unter Berücksichtigung dessen umfassen die durch die allgemeine Formel I, d.h. im vorliegenden Falle durch die Formel I-2, dargestellten Chinolinderivate gemäß der Erfindung selbstverständlich auch sämtliche tautomeren Formen der Formeln I-1, I-2 und I-3.

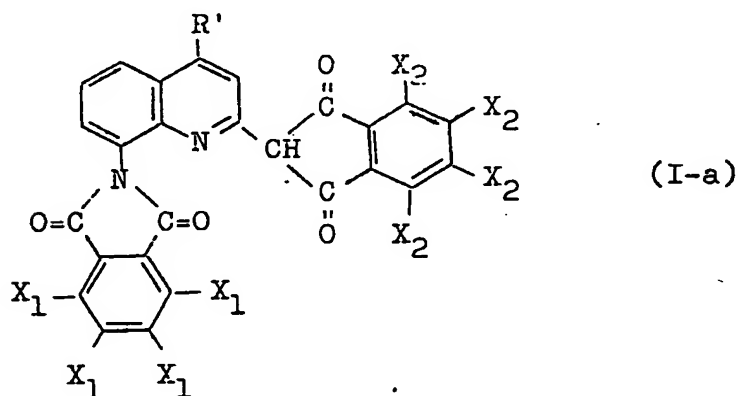
Besonders gut geeignete Verbindungen der Formel I sind solche, in denen der Rest R für einen Methylrest steht. Eine weitere bevorzugte Gruppe von erfindungsgemäßen Verbindungen

gen sind solche der Formel I, in welcher Y für einen Rest der Formel:



mit X_2 in der angegebenen Bedeutung steht. Eine weitere bevorzugte Gruppe von erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I sind solche, in denen der Ring A unsubstituiert ist.

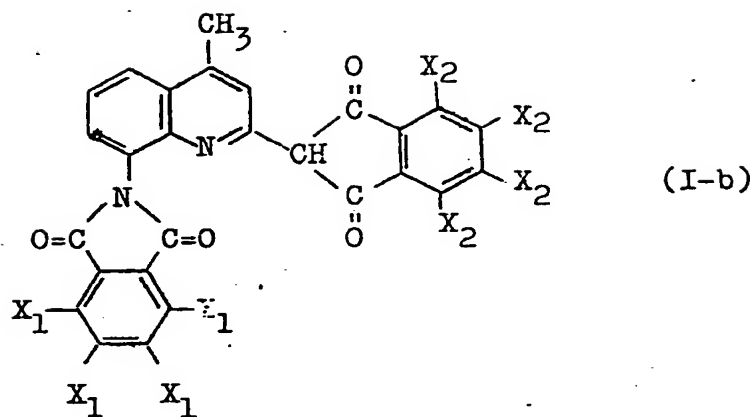
Bevorzugte Chinolinderivate sind somit solche der Formel:



worin R' für einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen steht und X_1 und X_2 die angegebene Bedeutung besitzen.

Im Hinblick auf die besonders gute thermische Stabilität werden die 4-methylsubstituierten Chinolinderivate der

Formel:



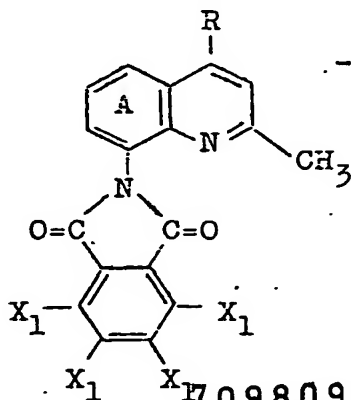
worin X_1 und X_2 die angegebene Bedeutung besitzen, am meisten bevorzugt.

Typische Beispiele für Verbindungen der Formel I, I-a oder I-b gemäß der Erfindung sind:

- (1) 2-(4',5',6',7'-Tetrachlor-1',3'-indandionyl-2')-4-methyl-8-tetrachlorphthalimidochinolin,
- (2) 2-(4',5',6',7'-Tetrabrom-1',3'-indandionyl-2')-4-methyl-8-tetrachlorphthalimidochinolin,
- (3) 2-(4',5',6',7'-Tetrachlor-1',3'-indandionyl-2')-4-methyl-8-tetrabromphthalimidochinolin,
- (4) 2-(4',5',6',7'-Tetrabrom-1',3'-indandionyl-2')-4-methyl-8-tetrabromphthalimidochinolin,
- (5) 2-[4',5',6',7'-Tetrachlor- (oder -Tetrabrom)-1',3'-indandionyl-2']-4-äthyl-8-tetrachlor- (oder -tetrabrom)-phthalimidochinolin,

- (6) 2-[4',5',6',7'-Tetrachlor- (oder -Tetrabrom)-1',3'-indandionyl-2']-4-butyl-8-tetrachlor- (oder -tetrabrom)phthalimidochinolin,
- (7) 2-[4',5',6',7'-Tetrachlor- (oder -Tetrabrom)-1',3'-indandionyl-2']-4-phenyl-8-tetrachlor- (oder -tetrabrom)phthalimidochinolin,
- (8) 2-[5',6'-(1",4"-Dibrom)benzo-1',3'-indandionyl-2']-4-methyl-8-tetrachlor- (oder -tetrabrom)-phthalimidochinolin,
- (9) 2-[5',6'-(1",4"-Dichlor)benzo-1',3'-indandionyl-2']-4-methyl-8-tetrachlor- (oder -tetrabrom)-phthalimidochinolin,
- (10) 2-[5',6'-(1",2",3",4"-Tetrabrom)benzo-1',3'-indandionyl-2']-4-methyl-8-tetrachlor- (oder -tetrabrom)-phthalimidochinolin,
- (11) 2-[4',5',6',7'-Tetrachlor-1',3'-indandionyl-2']-4,5-dimethyl-8-tetrachlorphthalimidochinolin,
- (12) 2-[4',5',6',7'-Tetrabrom-1',3'-indandionyl-2']-4,6-dimethyl-8-tetrabromphthalimidochinolin,
- (13) 2-[4',5',6',7'-Tetrachlor-1',3'-indandionyl-2']-4-methyl-5-chlor-8-tetrabromphthalimidochinolin.

Die Verbindungen der Formel I lassen sich ohne weiteres beispielsweise durch Umsetzen eines Chinolinderivats der Formel:



(II)

worin den Symbolen R, X₁ und dem Ring A die angegebenen Bedeutungen zukommen, mit einer Aryldicarbonsäure der allgemeinen Formel:



worin dem Symbol Y die angegebene Bedeutung zukommt, oder einem reaktionsfähigen Derivat derselben herstellen.

Die Umsetzung zwischen dem Chinolinderivat der Formel II und der Aryldicarbonsäure der Formel III oder einem reaktionsfähigen Derivat derselben kann in Abwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt werden. In der Regel wird sie jedoch in Anwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt. Geeignete Lösungsmittel sind unter den Reaktionsbedingungen inerte organische Lösungsmittel, beispielsweise Kohlenwasserstoffe, wie Decalin, Tetralin oder Trimethylbenzol, halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlorbenzol, Trichlorbenzol oder Chlornaphthalin, nitrierte Kohlenwasserstoffe, wie Nitrobenzol, Äther, wie Diphenyläther, und N-Methylpyrrolidon.

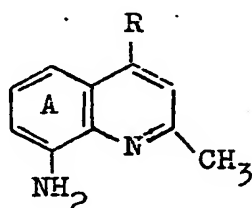
Die Umsetzung erfolgt zweckmäßigerweise unter Erwärmen. Die Temperatur kann je nach Art und Menge der Ausgangsverbindungen, der Art des Lösungsmittels und dergleichen sehr verschieden sein. In der Regel beträgt sie 100° bis 350°C, vor-

zugsweise 150° bis 300°C. Obwohl die Umsetzung unter vermindertem oder erhöhtem Druck durchgeführt werden kann, wird sie üblicherweise unter normalem Atmosphärendruck durchgeführt. Innerhalb des angegebenen Temperaturbereichs ist die Umsetzung in der Regel in 2 bis 10 h beendet.

Das Verhältnis von Chinolinderivat der Formel I zu der Aryldicarbonsäure der Formel II oder deren reaktionsfähigem Derivat ist nicht kritisch, es kann vielmehr je nach den Ausgangsverbindungen oder den Reaktionsbedingungen über einen weiten Bereich variiert werden. In der Regel ist es von Vorteil, die Aryldicarbonsäure der Formel II oder ihr reaktionsfähiges Derivat in einer zum Chinolinderivat mindestens äquimolaren Menge, zweckmäßigerweise in geringem Überschuß (1,2- bis 3-molar), vorzugsweise in der etwa 1,5-molaren Menge, zu verwenden.

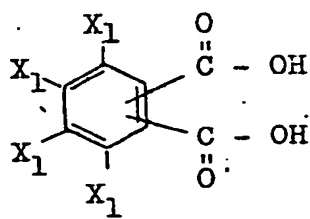
Die Umsetzung schreitet beim Erhitzen der beiden Ausgangsverbindungen unter den angegebenen Reaktionsbedingungen ausreichend rasch fort. Zweckmäßigerweise wird jedoch die Umsetzung in Gegenwart einer katalytischen Menge eines Friedel-Craft-Katalysators, z.B. Zinkchlorid, Aluminiumchlorid, Antimonpentoxid, Eisentrichlorid, Zinntetrachlorid oder Titan-tetrachlorid, insbesondere in Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid, durchgeführt. Dies ist insbesondere dann erforderlich, wenn bei relativ niedriger Reaktionstemperatur, beispielsweise bei einer Temperatur von höchstens etwa 250°C, gearbeitet wird. Bei derart niedrigen Temperaturen sinkt nämlich die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die als Ausgangsverbindungen verwendeten Chinolinderivate der Formel II stellen neue Verbindungen dar, die sich beispielsweise durch Umsetzen eines 8-Aminochinaldinderivats der Formel:



(V)

worin dem Symbol R und dem Ring A die angegebenen Bedeutungen zukommen, mit einer Aryldicarbonsäure der Formel:



(VI)

worin X_1 die angegebene Bedeutung besitzt, oder einem reaktionsfähigen Derivat derselben herstellen lassen.

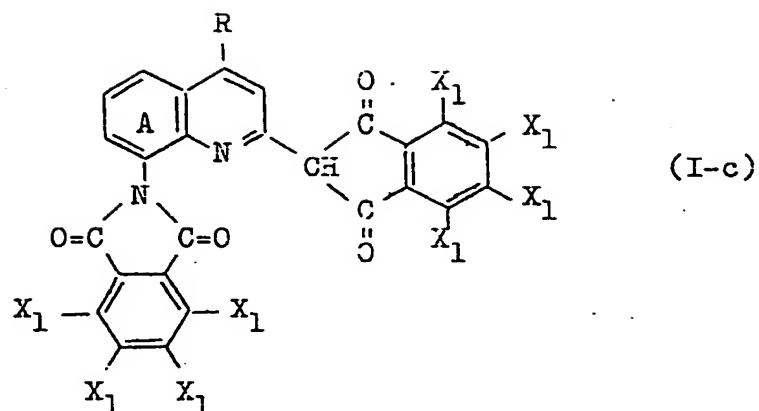
Die Umsetzung zwischen einer Verbindung der Formel V und einer Verbindung der Formel VI oder einem reaktionsfähigen Derivat derselben kann durch Erwärmen der beiden Reaktionsteilnehmer in Abwesenheit, vorzugsweise in Anwesenheit eines Lösungsmittels des beschriebenen Typs durchgeführt werden. In der Regel wird die Umsetzung unter milde-

ren Reaktionsbedingungen durchgeführt als sie bei der Umsetzung des Chinolinderivats der Formel II mit der Aryldicarbonsäure der Formel III oder einem reaktionsfähigen Derivat derselben eingehalten werden. So beträgt beispielsweise die Erhitzungstemperatur in der Regel (nur) 100° bis etwa 250°C . Mit zunehmender Reaktionstemperatur kommt es nicht nur zu einer Kondensation des Aminorestes in 8-Stellung der Verbindung der Formel V mit der Verbindung der Formel VI oder ihrem reaktionsfähigen Derivat, es ist auch eine verstärkte Neigung des Methylrests in 2-Stellung, von der Verbindung der Formel VI angegriffen zu werden, festzustellen. Bei Einhaltung einer derart hohen Reaktionstemperatur sollten geeignete Maßnahmen, z.B. eine Verkürzung der Reaktionsdauer, getroffen werden, damit vornehmlich die Verbindung der Formel II gebildet wird. Diese Reaktion erfordert keine Katalysatoren, wenn ein reaktionsfähiges Derivat der Verbindung der Formel VI verwendet wird.

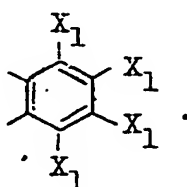
Das Verhältnis von Verbindung der Formel V zur Verbindung der Formel VI ist nicht kritisch, zweckmäßigerweise sollte jedoch das Molverhältnis der ersteren zur letzteren auf etwa 1 : 1 bis etwa 1 : 1,2 eingestellt werden.

Die bei letzterer Umsetzung gebildete Verbindung der Formel II kann entweder direkt (ohne Isolierung) oder nach einer Isolierung zur Herstellung der Chinonderivate gemäß der Erfindung verwendet werden.

Gemäß einer anderen Ausführungsform des Verfahrens der Erfindung können Verbindungen der Formel:



worin den Symbolen R und X₁ und dem Ring A die angegebenen Bedeutungen zukommen, direkt aus dem 8-Aminochinaldinderivat der Formel V hergestellt werden, wenn man die Aryldicarbonsäure der Formel VI oder ein reaktionsfähiges Derivat derselben als Aryldicarbonsäure der Formel III oder deren reaktionsfähiges Derivat verwendet. Die Verbindungen der Formel I-c entsprechen denjenigen der Formel I, in welchen Y der Formel:



entspricht.

In diesem Falle kann das 8-Aminochinaldinderivat der Formel V mit der Aryldicarbonsäure der Formel VI oder ihrem reaktionsfähigen Derivat unter denselben Reaktionsbedingungen, wie sie für die Umsetzung des Chinolinderivats der Formel II mit der Aryldicarbonsäure der Formel III oder ihrem reaktionsfähigen Derivat geschildert wurden, umgesetzt werden. Das Verhältnis zwischen der Verbindung der Formel V und der Verbindung der Formel VI ist nicht kritisch, zweckmäßigerweise werden mindestens 2 Mole (vorzugsweise bis zu etwa 6 Mole) Verbindung der Formel VI pro Mol Verbindung der Formel V verwendet.

Typische Beispiele für als Ausgangsmaterialien bei der geschilderten Umsetzung verwendbare 8-Aminochinaldinderivate der Formel V sind 4-Methyl-8-aminochinaldin, 4-Äthyl-8-aminochinaldin, 4-Butyl-8-aminochinaldin, 4-Phenyl-8-aminochinaldin, 4,5-Dimethyl-8-aminochinaldin, 4,6-Dimethyl-8-aminochinaldin und 4-Methyl-5-chlor-8-aminochinaldin.

Beispiele für mit dem Chinolinderivat der Formel II oder dem 8-Aminochinaldinderivat der Formel V umsetzbare Aryldicarbonsäuren der Formeln III oder VI sind:

Verbindungen der Formel VI:

Tetrachlorphthalsäure und
Tetrabromphthalsäure

Verbindungen der Formel III:

Neben den für Verbindungen der Formel VI angegebenen Verbindungen eignen sich erfindungsgemäß auch noch 5,8-Dichlor-

naphthalin-2,3-dicarbonsäure, 5,8-Dibromnaphthalin-2,3-dicarbonsäure, 5,6,7,8-Tetrachlornaphthalin-2,3-dicarbonsäure und 5,6,7,8-Tetrabromnaphthalin-2,3-dicarbonsäure.

Die reaktionsfähigen Derivate dieser Aryldicarbonsäuren sind beispielsweise deren Anhydride oder Ester, insbesondere deren kurzkettige Alkylester.

Die gebildete Verbindung der Formel I kann in an sich bekannter Weise vom Reaktionsgemisch abgetrennt und gereinigt werden. So wird beispielsweise das Reaktionsgemisch nach beendeter Umsetzung abgekühlt, worauf der gebildete Niederschlag beispielsweise durch Filtrieren oder Zentrifugieren abgetrennt und gewonnen wird. Die derart abgetrennte und gewonnene Verbindung der Formel I besitzt eine ausreichend hohe Reinheit und läßt sich direkt auf den im folgenden beschriebenen Applikationsgebieten zum Einsatz bringen. Gegebenenfalls kann sie jedoch durch Waschen mit organischen Lösungsmitteln, beispielsweise Alkoholen, wie Methanol und Äthanol, Ketonen, wie Aceton oder Methyläthylketon, oder Amiden, wie Dimethylformamid oder Dimethylacetamid, weitergereinigt werden.

Die Verbindungen der Formel I können einer auf dem Gebiet der Pigmentchemie üblichen bekannten Pigmentbildungsbehandlung unterworfen werden. So können sie beispielsweise in konzentrierter Schwefelsäure gelöst werden, worauf die erhaltene Lösung zur Wiederausfällung der betreffenden Verbindungen in Form eines feinen Pulvers in Wasser eingegossen wird. Andererseits können die Verbindungen mittels

einer Pulverisiervorrichtung, z.B. einer Kugelmühle, fein pulverisiert werden.

Die Verbindungen gemäß der Erfindung besitzen eine gelbe Farbe und eine hervorragende thermische Stabilität, Witterungsbeständigkeit und Beständigkeit gegen Wandern bzw. Ausbluten. Von den Verbindungen der Formel I besitzen insbesondere die Verbindungen der Formel I-b eine herausragende thermische Stabilität, weswegen sie bevorzugt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I eignen sich als gelbe organische Pigmente, die entsprechend üblichen organischen Pigmenten auf den verschiedensten Einsatzgebieten, z.B. zum Anfärben polymerer Formkörper, als färbende Komponenten von Lacken, Druckfarben, Zeichenstiften, Malfarben oder Farben zum Bedrucken von Textilwaren, zum Einsatz gebracht werden können.

Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I in höchst vorteilhafter Weise zum Anfärben von Polymerisaten, z.B. Polyolefinen, Polystyrol, Acrylharzen, Vinylharzen, Polyamiden, Polyestern, Acetalharzen, Polycarbonaten, Aminoharzen, regenerierter Cellulose, Epoxyharzen, Phenolharzen, Harnstoffharzen, Melaminharzen und Polyimiden.

Im vorliegenden Falle sind unter dem Ausdruck "Polymerisaten" oder "polymeren Materialien" nicht nur aus den genannten Harzen hergestellte Formkörper oder Formlinge, sondern auch diese Harze als Bindemittel, Träger oder Grundlage enthaltende Massen, z.B. Lacke, Druckfarben und Textildruckpasten, zu verstehen.

Eine Möglichkeit zum Anfärben eines Formkörpers oder Formlings aus einem Harz unter Verwendung einer Verbindung der Formel I besteht darin, die betreffende Verbindung der Formel I in der gewünschten Menge (beispielsweise 0,05 bis 1, vorzugsweise 0,1 bis 0,5 Gewichtsteil auf 100 Gewichtsteile Harz) in das Harz einzuarbeiten, die erhaltene Mischung aufzuschmelzen oder einem Schmelzknetvorgang zu unterwerfen und schließlich die Mischung nach üblichen bekannten Harzverarbeitungsverfahren, z.B. Formpressen, Spritzguß, Kalandrieren oder Strangpressen, zu einem Formkörper der gewünschten Form, z.B. zu einem Film, einer Folie, einer Platte, einem Rohr, einem Schlauch, einem Faden oder zu Pellets, zu verarbeiten. Bei einer anderen Arbeitsweise wird die Verbindung der Formel I vorher den zur Herstellung des betreffenden Harzes dienenden Monomeren oder Vorpolymerisaten einverleibt, worauf das Gemisch polymerisiert und (beispielsweise nach einem Gießverfahren) zu einem gefärbten Formkörper oder Formling aus dem betreffenden Harz verarbeitet wird.

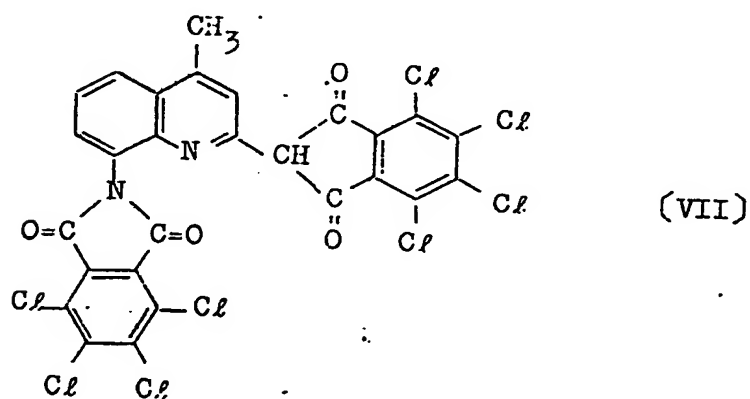
Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I eignen sich auch zum Anfärben von Fasern, Geweben oder Gestriken, Gespinsten, Gewirken und dergleichen. Sie können, ähnlich wie Dispersionsfarbstoffe, durch Tauchfärbung oder durch Bedrucken (von Textilgut) appliziert werden.

Die Verbindungen der Formel I können ferner als färbende Komponenten in Lacken und Druckfarben verwendet werden. Ferner können sie zu Lacken oder Druckfarben verarbeitet werden, indem sie üblichen Bestandteilen üblicher Anstriche, Lacke, backender Anstriche, Pulveranstrichmassen, wäßriger Emulsionsanstriche oder Druckfarben zugemischt werden.

Die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

Beispiel 1

34,4 Teile 4-Methyl-8-aminochinaldin und 143 Teile Tetra-chlorphthalsäureanhydrid werden mit 240 Teilen α -Chlornaphthalin versetzt, worauf das Gemisch auf Rückflußtemperatur erhitzt wird. Unter Entfernung von Wasser aus dem Reaktionssystem wird die Umsetzung 5 h lang ablaufen gelassen. Dann wird das Reaktionsgemisch heiß filtriert, wobei man ein gelbes Reaktionsprodukt erhält. Das erhaltene Reaktionsprodukt wird zum Waschen unter Rühren mit 360 Teilen α -Chlornaphthalin erwärmt, dann heiß filtriert und schließlich getrocknet, wobei 113 Teile eines gelben Produkts der Formel VII:



eines Fp. von über 360°C-erhalten werden.

Eine Elementaranalyse der erhaltenen Verbindung $C_{27}H_8O_4N_2Cl_8$ ergibt folgende Werte:

berechnet:	C 45,81%	H 1,14%	N 3,96%	Cl 40,06%
gefunden:	C 45,95%	H 1,08%	N 4,04%	Cl 40,25%.

IR-Absorptionsspektrum (IR/KBr): $1790, 1735\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CO}-\text{N}-\text{CO}-$), $1673, 1623\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{CO}-\text{C}-\text{CO}-$), 1380 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$).

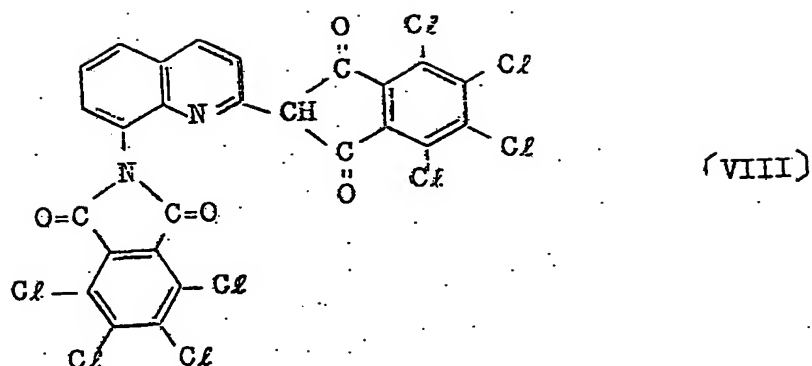
Sichtbares Absorptionsspektrum (in Dimethylformamidlösung):
 λ_{max} : $424\text{ m}\mu$.

1,5 Teile der neuen Verbindung der Formel VII werden mit 1000 Teilen eines Polyäthylenharzes gemischt, worauf das erhaltene Gemisch unter Verwendung eines Schmelzextruders bei einer Temperatur von 230°C zu gelb gefärbten Pellets extrudiert wird.

Die erhaltenen Pellets werden unter den in Tabelle I angegebenen Bedingungen durch Spritzguß zu plattenförmigen Formlingen verarbeitet.

Unter Verwendung eines durch einminütigen Spritzguß bei einer Temperatur von 240°C hergestellten plattenförmigen Formlings als Standard wird der Farbunterschied ΔE der erhaltenen plattenförmigen Formlinge mittels eines Farbunterschiedmeßgeräts unter Verwendung eines Lab-Systems einer gleichmäßigen Färbungsskala gemessen. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle I enthalten.

Unter entsprechenden Bedingungen und unter Verwendung einer Verbindung der Formel:



werden plattenförmige Preßlinge hergestellt, worauf in gleicher Weise die ΔE -Werte mittels eines Farbunterschiedmeßgeräts bestimmt werden.

Die in Tabelle I enthaltenen Zahlenangaben stellen Relativwerte dar, die sich auf $\Delta E = 0$ bei 240°C beziehen.

Tabelle I

		Zylindertemperatur (°C)				
		240	240	260	280	300
Verbin- dung		Aufenthaltsdauer (min)				
		1	5	5	5	5
		ΔE	ΔE	ΔE	ΔE	
Beispiel 1	VII	Standard (0)	+0,85	+1,15	+1,84	+3,71
Vergleichs- beispiel 1	VIII	"	+1,14	+2,40	+8,16	+13,92

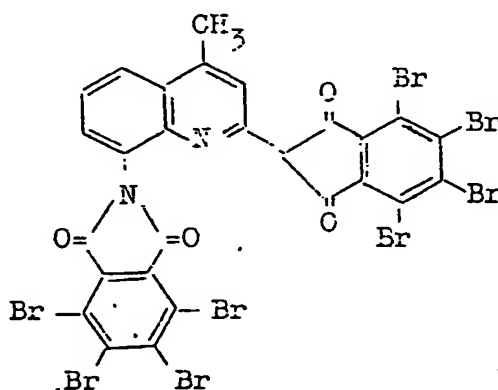
Aus Tabelle I geht hervor, daß die neue und erfindungsgemäße Verbindung der Formel VII eine weit geringere Farbänderung

erfährt als die Verbindung der Formel VIII, und folglich eine bessere thermische Stabilität besitzt.

Wird der durch einminütigen Spritzguß bei einer Temperatur von 240°C hergestellte plattenförmige Preßling in einem Bewitterungsgerät bewittert, ist seine Lichtbeständigkeit besser als der Wert 6 auf einer Blauskala.

Beispiel 2

Die im Beispiel 1 geschilderten Maßnahmen werden wiederholt, wobei jedoch anstelle des Tetrachlorphthalsäureanhydrids 232 Teile Tetrabromphthalsäureanhydrid verwendet werden. Hierbei werden 166 Teile einer gelben Verbindung der folgenden Formel:



erhalten.

Eine Elementaranalyse der erhaltenen Verbindung $C_{27}H_8O_4N_2Br_8$ ergibt folgende Werte:

berechnet: C 30,48% H 0,67% N 2,63% Br 60,11%
 gefunden: C 30,55% H 0,82% N 2,49% Br 60,34%.

IR-Absorptionsspektrum (IR/KBr):

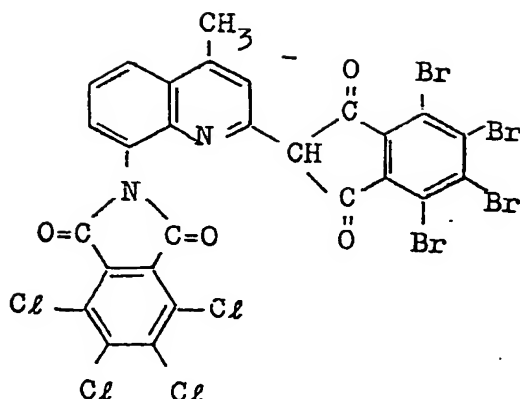
1770, 1725 cm^{-1} (-CO-N-CO-),
 1668, 1610 cm^{-1} (-CO-C-CO-),
 1370 cm^{-1} (-CH₃).

Sichtbares Absorptionsspektrum (in Dimethylformamidlösung):

λ_{max} : 428 m μ .

Beispiel 3

17 Teile 4-Methyl-8-aminochinaldin und 29 Teile Tetrachlorphthalsäureanhydrid werden in 200 Teilen Trichlorbenzol erhitzt und 2 h lang bei Siedetemperatur miteinander umgesetzt, während gleichzeitig das gebildete Wasser aus dem Reaktionssystem entfernt wird. Dann werden 69 Teile Tetra-bromphthalsäureanhydrid und 4 Teile Zinkchlorid zugesetzt und das Ganze erneut 3 h lang reagieren gelassen. Nach Zusatz von 50 Teilen Dimethylformamid wird das Reaktionsgemisch erneut 1 h lang erhitzt. Das hierbei erhaltene Reaktionsprodukt wird bei einer Temperatur von 120°C abfiltriert, mit 100 Teilen Dimethylformamid und dann mit Äthanol gewaschen und getrocknet, wobei 52 Teile einer gelben Verbindung der folgenden Formel:



erhalten werden.

Eine Elementaranalyse der erhaltenen Verbindung $C_{27}H_8O_4N_2Cl_4Br_4$ ergibt folgende Werte:

berechnet (%):	C 36,61	H 0,91	N 3,16	Halogen 52,10
gefunden (%):	C 36,45	H 0,96	N 3,02	Halogen 51,63.

IR-Absorptionsspektrum (IR/KBr):

1782, 1733 cm^{-1} (-CO-N-CO-),
 1670, 1618 cm^{-1} (-CO-C-CO-),
 1380 cm^{-1} (-CH₃)

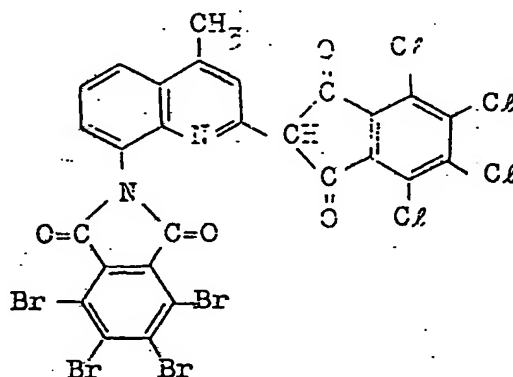
Sichtbares Absorptionsspektrum (in Dimethylformamidlösung):

λ_{max} : 427 m μ .

Beispiel 4

62 Teile 8-Tetrabromphthalimid-4-methylchinoldin und 43 Teile

Tetrachlorphthalsäureanhydrid werden in 200 Teilen Diphenyläther gelöst, worauf das Reaktionsgemisch 5 h lang auf Siedetemperatur erhitzt wird. Dann wird das Reaktionsgemisch bei einer Temperatur von 120°C heiß filtriert und in 100 Teilen Dimethylformamid dispergiert. Die erhaltene Dispersion wird 6 h lang bei einer Temperatur von 120°C gerührt. Nach dem Abfiltrieren wird das erhaltene Reaktionsprodukt mit Äthanol gewaschen, wobei 54 Teile einer gelben Verbindung der Formel:



erhalten werden.

Eine Elementaranalyse der erhaltenen Verbindung $C_{27}H_8O_4N_2Cl_4Br_4$ ergibt folgende Werte:

berechnet (%):	C 36,61	H 0,91	N 3,16	Halogen 52,10
gefunden (%):	C 36,53	H 1,02	N 3,23	Halogen 51,89.

IR-Absorptionsspektrum (IR/KBr):

1770, 1725 cm^{-1} (-CO-N-CO-),
1660, 1614 cm^{-1} (-CO-C-CO-),
1370 cm^{-1} (-CH₃).

Sichtbares Absorptionsspektrum (in Dimethylformamidlösung):

λ_{max} : 425 m μ .

Beispiel 5

3 Teile eines Chinophthalonpigments der Formel VII von Beispiel 1 werden mit 1500 Teilen Polycarbonat gemischt, worauf die erhaltene Mischung bei einer Temperatur von 260° bis 265°C zu gelbfarbenen Pellets schmelzextrudiert wird. Die erhaltenen Pellets werden in üblicher bekannter Weise bei einer Temperatur von 280°C durch Spritzguß zu einem plattenförmigen Formling verarbeitet. Wird der erhaltene plattenförmige Preßling in einem Bewitterungsgerät getestet und seine Witterungsbeständigkeit auf einer Blauskala bewertet, ist seine Witterungsbeständigkeit besser als der Wert 6.

Beispiel 6

0,6 Teil eines Chinophthalonpigments der Formel VII von Beispiel 1 und 3 Teile eines Titanoxids vom Rutiltyp werden mit 600 Teilen eines Polypropylenharzes gemischt. Dann wird das erhaltene Gemisch mittels eines Extruders bei einer Temperatur von 220° bis 230°C zu gelbgefärbten Pellets schmelzextrudiert. Die erhaltenen Pellets werden unter den in der folgenden Tabelle II angegebenen Bedingungen durch Spritzguß zu kräftig gelb gefärbten plattenförmigen Formlingen verarbeitet. Hierbei ist keine Farbänderung aufgrund

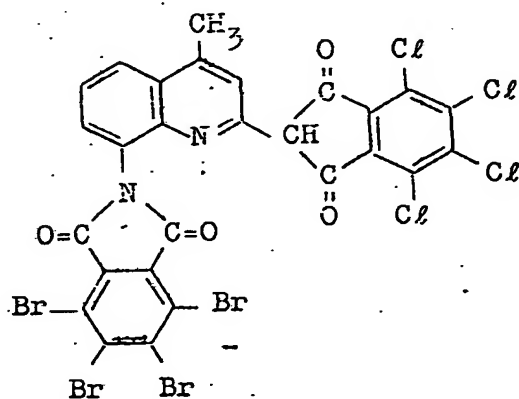
unterschiedlicher Bedingungen beim Spritzguß festzustellen.
Sämtliche Produkte besitzen eine hervorragende thermische
Stabilität.

Tabelle II

Zylindertemperatur (°C)	Aufenthaltsdauer (min)
230	10
230	20
230	30
250	10
250	20
250	30

Beispiel 7

1 Teil eines Chinophthalonpigments der Formel:



386 Teile Calciumcarbonat, 4 Teile Zinkstearat, 25 Teile monomeren Styrols und 35 Teile feinteiligen Polyäthylens werden mittels einer Kugelmühle vermahlen. Das erhaltene Gemisch wird mit 300 Teilen Glasfasern, 240 Teilen eines ungesättigten Polyesterharzes vom Isophthalsäuretyp und 10 Teilen Calciumhydroxid gemischt. Nach Zugabe eines Polymerisationsanspringmittels wird das Gemisch bei einer Temperatur von 180°C zu einem Formling verarbeitet. Hierbei erhält man einen verstärkten Polyesterformling, der kräftig gelb gefärbt ist.

Beispiel 8

Sämtliche gemäß den vorhergehenden Beispielen hergestellten pulverförmigen Pigmente (in der folgenden Tabelle III durch die Zahl des jeweiligen Beispiels identifiziert) werden mit den in Tabelle III angegebenen verschiedenen Harzen gemischt. Hierauf werden die einzelnen Harzmischungen aufgeschmolzen und unter vier verschiedenen Temperaturbedingungen (jeweils zwei Temperaturen an beiden Enden jedes Temperatur- oder Zeitbereichs und zwei Punkte im Bereichsinneren) durch Spritzguß zu Formlingen verarbeitet. Die Unterschiede in der Farbe zwischen den plattenförmigen Formlingen werden zur Bewertung der thermischen Stabilität visuell bestimmt.

Die erhaltenen plattenförmigen Preßlinge werden mittels eines Bewitterungstestgeräts mit einer Kohlenbogenlampe beleuchtet, worauf die Witterungsbeständigkeit der einzelnen Prüflinge auf einer Blauskala bewertet wird.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle III zusammengestellt:

Tabelle III

Ver- such Nr.	Versuchsbedingungen		Bedingungen beim Spritzguß	Bewertung	
	Pigment des Bei- spiels	Gehalt Harz (%)		thermische Stabilität	Witterungsbe- ständigkeit
8-1	1	0,1	Polystyrol	220-280°C, 2min	keine Ver- über dem Wert färbung 6
8-2	2	0,1	Polystyrol	220-280°C, 2 min	"
8-3	2	0,1	Polyäthylen	240-280°C, 5 min	"
8-4	2	0,15	Polycarbonat	300°C, 2-20 min	"
8-5	2	0,1	Polypropylen (mit 0,5% TiO ₂)	230°C, 10 min, bis 250°C, 30 min	"
8-6	3	0,1	Polystyrol	220-280°C, 2 min	"
8-7	3	0,1	Polyäthylen	240-280°C, 5 min	"
8-8	4	0,15	Polycarbonat	300°C, 2-20 min	"
8-9	4	0,1	Polypropylen (mit 0,5% TiO ₂)	230°C, 10 min, bis 250°C, 30 min	"

-27

2638528

709809/1076

28
PATENTANWÄLTE
HENKEL, KERN, FEILER & HÄNZEL

TELEX: 05 29 802 HNKL D
TELEFON: (089) 663197, 663091 - 92
TELEGRAMME: ELLIPSOID MÜNCHEN

EDUARD-SCHMID-STRASSE 2
D-8000 MÜNCHEN 90

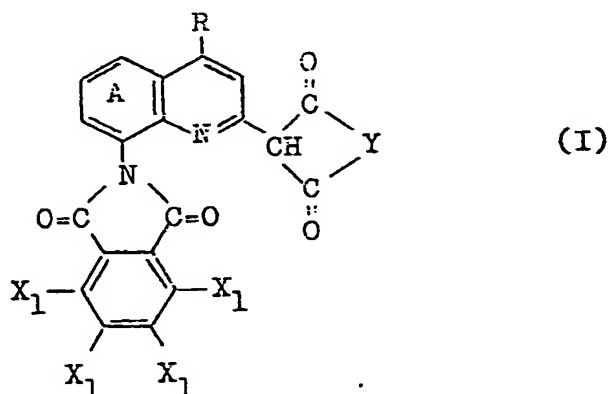
2638528
HYPO-BANK MÜNCHEN Nr. 3180085113
BLZ 700 300 44
DRESDNER BANK MÜNCHEN 3914975
BLZ 700 800 00
POSTSCHECK: MÜNCHEN 162147 - 809

Teijin Limited
Osaka, Japan

26. Aug. 1976

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verbindungen der allgemeinen Formel:



worin bedeuten:

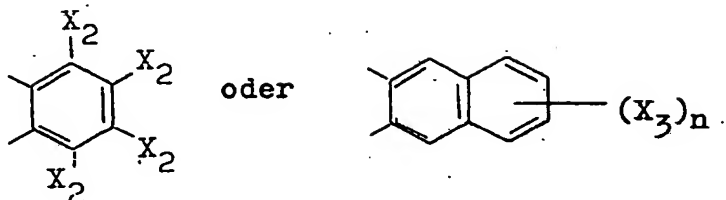
R einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder
einen Phenylrest;

709809/1076

X_1 ein Chlor- oder Bromatom und

2638528

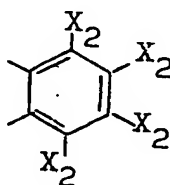
Y einen Rest der Formeln:



in welchen X_2 und X_3 jeweils ein Chlor- oder Bromatom bedeuten und n einer ganzen Zahl von 2 bis 4 entspricht,

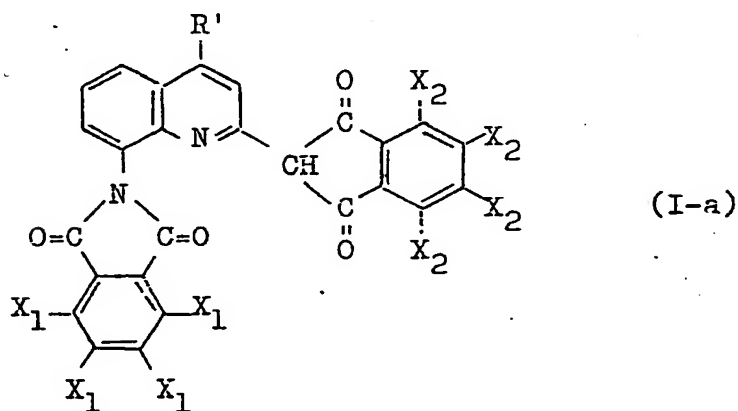
und worin der Ring A durch einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder ein Halogenatom substituiert sein kann.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie der angegebenen Formel entsprechen, worin der Rest R für einen Methylrest steht.
3. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie der angegebenen Formel entsprechen, worin der Rest Y für einen Rest der Formel:



in welcher X_2 ein Chlor- oder Bromatom darstellt, steht.

4. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie der angegebenen Formel entsprechen, wobei der Ring A unsubstituiert ist.
5. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie der Formel:

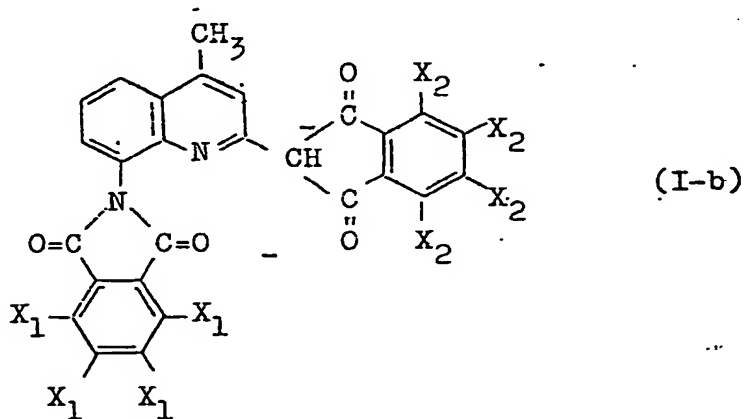


worin bedeuten:

R' einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und
 X₁ und X₂ jeweils ein Chlor- oder Bromatom,

entsprechen.

6. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie der Formel:

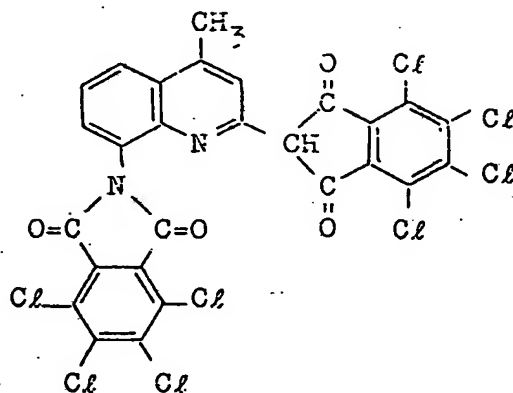


worin bedeuten:

X_1 und X_2 jeweils ein Chlor- oder Bromatom,

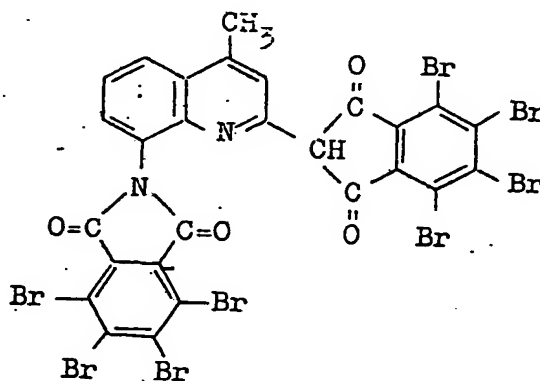
entsprechen.

7. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie der Formel:



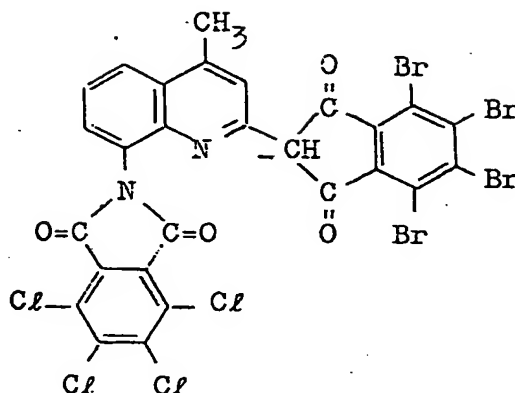
entspricht.

8. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie der Formel:



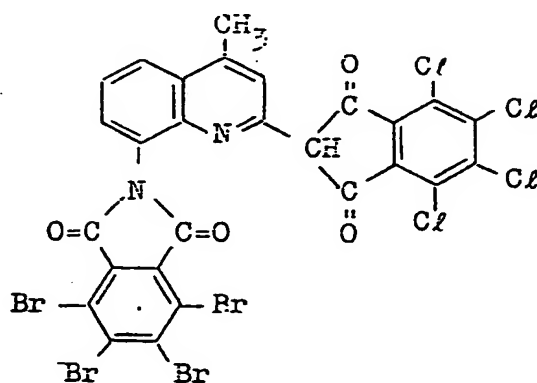
entspricht.

9. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie der Formel:



entspricht.

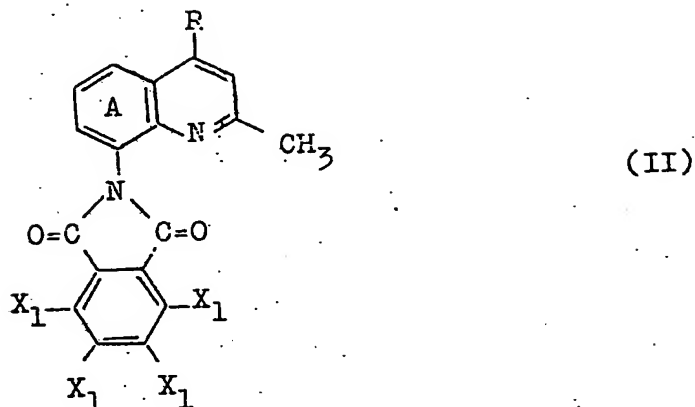
10. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie der Formel:



entspricht..

11. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Chino-

linderivat der Formel:

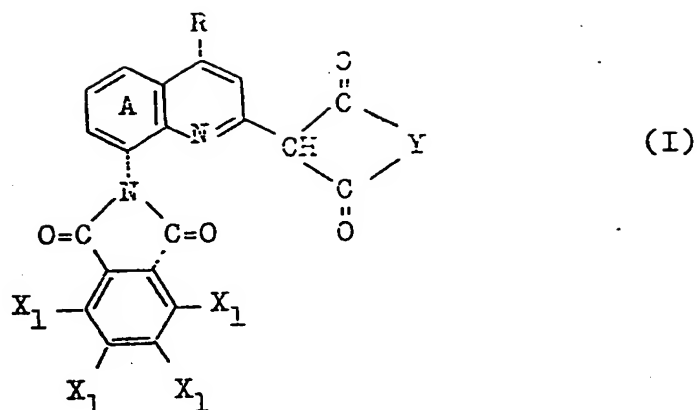


worin den Symbolen R, X₁ und dem Ring A die angegebenen Bedeutungen zukommen, mit einer Aryldicarbonsäure der Formel:



worin dem Symbol Y die angegebene Bedeutung zukommt, oder einem reaktionsfähigen Derivat hiervon umgesetzt.

12. Gelbes organisches Pigment, enthaltend als färbenden Bestandteil eine Verbindung der Formel:

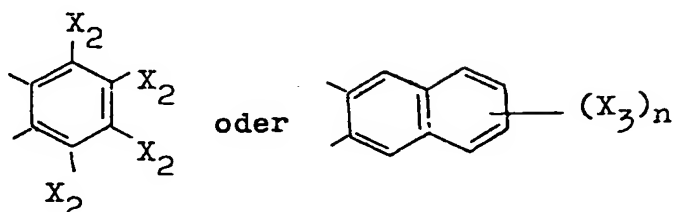


worin bedeuten:

R einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Phenylrest;

X₁ ein Chlor- oder Bromatom und

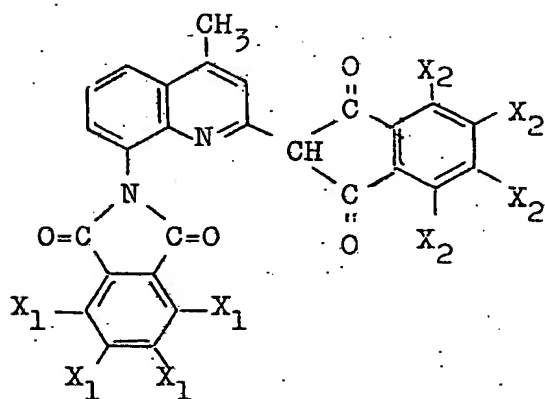
Y einen Rest der Formeln:



in welchen X₂ und X₃ jeweils ein Chlor- oder Bromatom bedeuten und n einer ganzen Zahl von 2 bis 4 entspricht,

und worin der Ring A durch einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder ein Halogenatom substituiert sein kann.

13. Gelbes organisches Pigment nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß es als färbenden Bestandteil eine Verbindung der Formel:



(I-b)

worin X₁ und X₂ jeweils für ein Chlor- oder Bromatom stehen, enthält.

14. Verwendung einer Verbindung gemäß Ansprüchen 1 bis 10 oder eines gelben organischen Pigments gemäß Ansprüchen 12 oder 13 zum Färben von polymeren Materialien bzw. Polymerisaten.

ORIGINAL INSPECTED